УДК 669.273

А.В.ЕСИПЕНКО, А.А.СОТНИКОВ
Северо-Кавказский горно-металлургический институт
(*государственный технологический университет*), *Владикавказ*

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗЛОЖЕНИЮ ИСКУССТВЕННОГО ШЕЕЛИТА СПЕКАНИЕМ С ХЛОРИДОМ АММОНИЯ

Методом многофакторного планирования эксперимента проведено исследование способа разложения шеелита спеканием с хлоридом аммония. Получена математическая модель зависимости степени разложения шеелита от температуры спекания, расхода реагента и времени, по которой проведена оптимизация. Предложена принципиальная технологическая схема переработки шеелитового концентрата комбинированным способом, включающим спекание с хлоридом аммония и соляно-кислотное разложение.

Research into scheelite decomposition with ammonium chloride sintering was carried out using the multifactor experiment planning method. A mathematical model of dependence betwee the scheelite decomposition degree and the sintering temperature, reagent consumption and time was obtained, which was used as the basis for optimization. A flow diagram for scheelite concentrate processing was suggested using a complex method including sintering with ammonium chloride and hydrochloric decomposition.

Проведено поисковое исследование с целью изучения возможности разложения шеелита спеканием с хлоридом аммония.

В работе Л.А.Анфилоговой и др.* проведен обзор научных исследований, выполненных на кафедре металлургии цветных металлов Иркутского государственного технического университета, где упоминаются исследования способа низкотемпературного спекания вольфрамитовых концентратов с сульфатом аммония.

По аналогии нами изучена возможность разложения другого минерала вольфрама – шеелита спеканием с другой аммонийной солью – хлоридом аммония, так как в результате спекания шеелита с сульфатом аммония образуется труднорастворимый сульфат кальция, присутствующий в спеке вместе с WO_3 и неразложившимся шеелитом.

Спекание шеелита с хлоридом аммония описывается реакцией

$$CaWO_4 + 2NH_4Cl = WO_3 + CaCl_2 + 2NH_3\uparrow + H_2O\uparrow .$$

Исследования проводили на искусственном шеелите влагосодержанием 1,933 % с использованием хлорида аммония марки х.ч. Масса искусственного шеелита во всех опытах была 1,0197 г, что соответствует содержанию $CaWO_4$ 1 г. Масса хлорида аммония определялась в соответствии с планом эксперимента. Шихту после усреднения помещали в фарфоровый тигель и спекали в муфеле с приоткрытой дверцей для удаления газообразных продуктов. Температура поддерживалась автоматически на заданном уровне.

Спек охлаждали, обрабатывали горячей водой для отмывки $CaCl_2$, затем 10-процентным раствором аммиака при нагревании для растворения WO_3. Остаток ($CaWO_4$) промывали горячей водой, сушили, прокаливали, охлаждали в эксикаторе и взвешивали на аналитических весах.

Степень разложения шеелита (в процентах) рассчитывали по формуле

$$E = \frac{m - m_1}{m} 100 ,$$

где m – масса $CaWO_4$ в навеске искусственного шеелита, г; m_1 – масса неразложившегося $CaWO_4$, г.

* *Анфилогова Л.А.* Эффективные технологии при переработке редкометального сырья и материалов / Л.А.Анфилогова, О.В.Белоусова, М.Ю.Кузьмина // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2005. № 2. С.17-21.

В предварительных экспериментах по разложению искусственного шеелита спека–нием с хлоридом аммония в интервале температур 400-600 °С при расходе реагента 100-200 % от стехиометрически необходимого количества (СНК) и длительности спекания 20-50 мин степень разложения шеелита не превышала 18 %. Повышение степени разложения происходило с понижением температуры и увеличением расхода хлорида аммония в исследованной области факторного пространства. Поэтому дальнейшие исследования проводили при более низких значениях температуры и при более высоком расходе хлорида аммония.

Чтобы определить длительность спекания, поставили серию опытов при постоянной температуре 320 °С и расходе хлорида аммония 300 % от СНК. Результаты показывают (рис.1), что степень разложения шеелита имеет максимум при продолжительности спекания около 20 мин.

Наличие максимума степени разложения шеелита и последующего спада на кинетической кривой объясняется протеканием реакции

$$3WO_3 + 2CaCl_2 = 2CaWO_4 + WOCl_4 \uparrow .$$

Правомерно предположить, что положение максимума зависит от температуры: при более высоких значениях температуры он сместится влево, а при более низких – вправо. Поэтому в дальнейших исследованиях длительность спекания варьировали в пределах 10-30 мин.

С целью изучения зависимости степени разложения искусственного шеелита от условий спекания с хлоридом аммония реализован трехуровневый план Бокса. Уровень факторов следующий:

Температура спекания t, °С	300	375	450
Расход хлорида аммония В, % от СНК	200	300	400
Продолжительность спекания τ, мин	10	20	30

Значения независимых переменных в кодовом масштабе рассчитывали по формулам:

$$X_1 = \frac{t - 375}{75}; \quad X_2 = \frac{B - 300}{100}; X_3 = \frac{\tau - 20}{10}.$$

Обработкой экспериментальных данных получена адекватная кодовая модель:

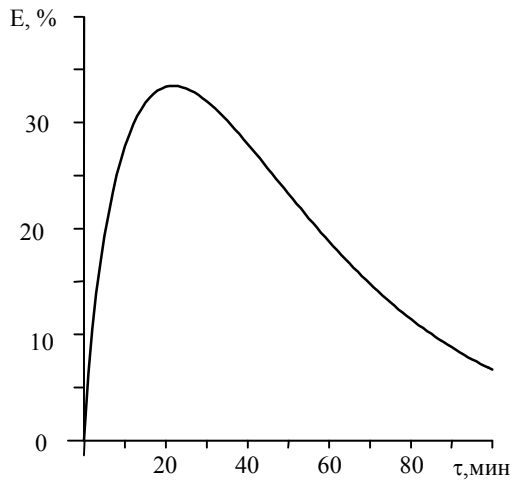


Рис.1. Кинетика разложения искусственного шеелита спеканием с хлоридом аммония

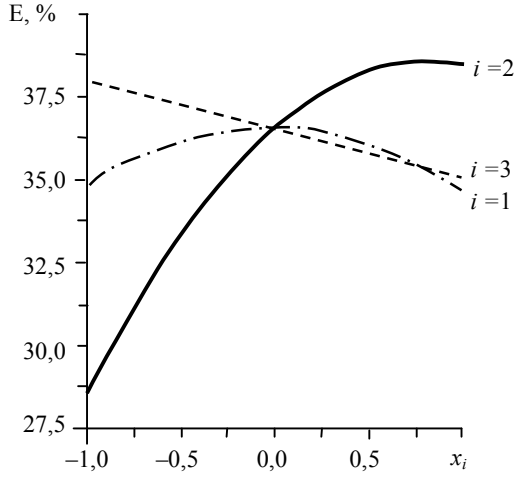


Рис.2. Частные зависимости

$$E = 36{,}481 - 0{,}114X_1 + 5{,}032X_2 - 1{,}439X_3 - 1{,}439X_3 - 1{,}8273X_1^2 - 3{,}1373X_2^2 + 3{,}5363X_1X_2 - 6{,}6487X_1X_3; \quad (1)$$

$$F = 5{,}30;\ F_{0{,}05;13;6} = 3{,}98.$$

По убыли влияния на функцию отклика E независимые переменные располагаются в ряд: X_2, X_3, X_1.

Из модели (1) получены частные зависимости степени разложения шеелита (рис.2), остальные факторы были на нулевом уровне:

$$E = 36{,}481 - 0{,}114X_1 - 1{,}8273X_1^2; \quad (2)$$

$$E = 36{,}481 + 5{,}032X_2 - 3{,}1373X_2^2; \quad (3)$$

$$E = 36{,}481 - 1{,}439X_3. \qquad (4)$$

По модели (1) методом нелинейного программирования найдено наибольшее значение степени разложения шеелита в исследованной области факторного пространства (48,06 %) и соответствующие ему значения независимых переменных: $X_1 = 1$ или 450 °С; $X_2 = 1$ или 400 % от СНК; $X_3 = -1$ или 10 мин.

В опыте с такими условиями степень разложения шеелита составила 46,96 %.

В результате проведенных исследований установлена принципиальная возможность разложения шеелита спеканием с хлоридом аммония. Достоинствами этого процесса являются низкие значения температуры и малая длительность спекания, доступность и невысокая стоимость реагента. Из-за невысокой степени разложения шеелита способ может быть применен в сочетании с другими способами разложения шеелитовых концентратов, например со способом разложения соляной кислотой. При этом сначала концентрат спекают с хлоридом аммония, спек обрабатывают водой, затем раствором аммиака выщелачивают WO_3, а остаток после промывки водой разлагают соляной кислотой с добавлением 0,2-0,5 % HNO_3. Полученную вольфрамовую кислоту растворяют в аммиачной воде. Аммиачные растворы от растворения вольфрамового ангидрида и вольфрамовой кислоты объединяют и выделяют из них специальные полихлорвиниловые вещества.

Сочетание предложенного способа с соляно-кислотным методом приведет к значительному сокращению расхода кислоты.

Научный руководитель доц. *В.М.Алкацева*